

研究报告

微波紫外协同降解染料活性艳红 X-3B 研究

孟祥周^{1,2}, 夏东升², 施银桃², 曾庆福², 吴雨川², 陆晓华¹

(1. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 武汉科技学院 环境科学研究所, 湖北 武汉 430073)

[摘要] 将微波激发的无极紫外灯应用于染料废水的处理研究, 考察了反应过程中染料废水脱色率、TOC去除率、溶液 pH 以及反应前后染料废水高效液相色谱图的变化情况。染料活性艳红 X-3B 经无极紫外光处理 110 min 后, 脱色率达 96%, TOC 去除率达 66%, 降解效果明显好于单独使用微波或普通紫外灯的降解效果总和, 溶液 pH 先降低后缓慢升高。

[关键词] 微波; 无极紫外灯; 活性艳红 X-3B; 降解; 废水处理

[中图分类号] X791 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1006-1878(2004)04-0235-05

染料废水是化学工业难处理的废水之一。生物方法效果差, 物理法和化学法成本高^[1]。近年来, 光化学处理染料废水的方法及各种光化学组合技术日益受到人们的关注^[2-12], 使用普通紫外灯寿命短、启动慢、发光不稳定、电极材料易损^[13], 致使光化学方法处理废水的成本很高。微波激发无极紫外灯具有启动快、发光稳定、光强度高、短波长紫外光比例大等优点^[14-19], 可应用于染料废水的处理。

本试验以微波紫外光降解染料活性艳红 X-3B, 研究了溶液脱色率、pH、总有机碳(TOC)去除率的变化情况, 通过分析水样在不同处理时间的高效液相色谱图, 初步探讨了微波无极紫外光降解染料活性艳红 X-3B 的反应机理。

1 试验部分

1.1 试验装置

无极紫外光反应装置(自制), 如图 1 所示。微波发生装置(自制)输出功率 700 W, 频率 2.45 GHz, 循环泵的循环量为 0.7 L/min, 反应液温度为 28 ℃。

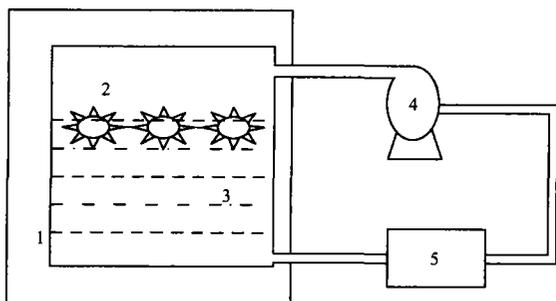


图 1 无极紫外光试验装置

1. 微波发生装置; 2. 无极紫外灯; 3. 反应器; 4. 循环泵; 5. 冷凝器

1.2 试验方法

配制染料活性艳红 X-3B 的初始质量浓度为 80 mg/L, 初始 pH 为 6.57, 初始 TOC 质量浓度为 14.33 mg/L, 溶液总体积为 1.2 L。采用 1.1 节装置照射溶液, 间隔 10 min 取样, 测其吸光度、pH、TOC 以及高效液相色谱图。

1.3 仪器和试剂

采用 UV1100 紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司)在 200~800 nm 进行波长扫描, 石英比色皿为 1 cm。采用 PHS-25B 数字酸度计(上海大普仪器有限公司)测定溶液 pH。采用 Multi N/C TOC 分析仪, 参照 GB 13193-91 测定溶液 TOC, 氧化钼为催化剂。高效液相色谱: Varian240, 色谱柱为 ODS 柱, 柱长 150 mm, 内径 4 mm, 流动相为 70% (体积分数) 甲醇和 30% 水, 流速为 0.5 mL/min, 柱温为 20 ℃。

2 结果与讨论

2.1 活性艳红 X-3B 的紫外-可见吸收光谱图

图 2 为活性艳红 X-3B 的紫外-可见吸收光谱图。由图 2 可见, 活性艳红 X-3B 有 5 个吸收峰, 分别为 236, 285, 329, 512, 538 nm。根据有机波谱分析理论^[20], 结合活性艳红 X-3B 的分子结构

[收稿日期] 2003-12-23; **[修订日期]** 2003-12-31

[基金项目] 国家科技部“863”基金资助项目(2002AA649210)

[作者简介] 孟祥周(1979—), 男, 河南省清丰县人, 华中科技大学环境科学与工程学院硕士生, 研究方向为水污染控制与技术。

式(见图 3)可以知道:236 nm 和 285 nm 处是苯环的特征吸收峰;329 nm 处则是萘环产生的吸收峰;—N=N—键是含有 π 电子的原子团,它与苯环和萘环形成 8-萘酚-3,6-二磺酸大共轭发色体系,其特征吸收峰出现在 512 nm 和 538 nm 处。

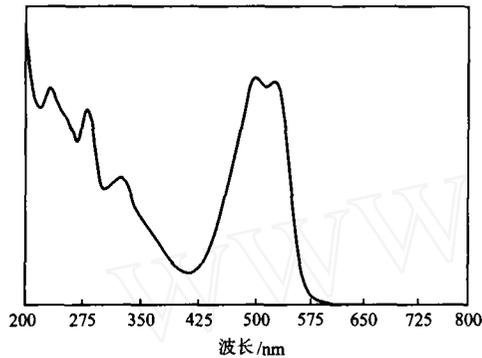


图 2 活性艳红 X-3B 的紫外-可见吸收光谱图

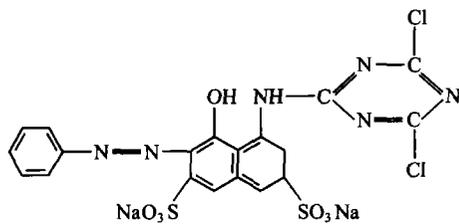


图 3 活性艳红 X-3B 的分子结构式

2.2 脱色率随时间的变化

将染料活性艳红 X-3B 溶液进行无极紫外光降解,每隔 10 min 取样进行紫外波长扫描测量,结果见图 4 和图 5。由图 4 可以看出,经过处理后,染料分子在 285,329,512,538 nm 处的吸收峰随着处理时间的延长而减弱,并逐渐“红移”,直至消失;与此同时,在 200~270 nm 间吸收却先增加再减少,这说明在反应过程中,染料分子的大共轭结构部分

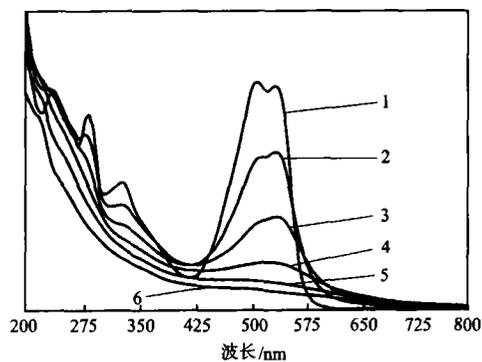


图 4 活性艳红 X-3B 的紫外-可见吸收光谱图

1. 原样;2. 10 min;3. 20 min;
4. 30 min;5. 40 min;6. 50 min

被破坏后,生成了一些在 200~270 nm 间有吸收的小分子生色团(如曲线 2 所示),但处理 40 min 后,200~270 nm 间的吸收也开始减弱(如曲线 5、6 所示)。

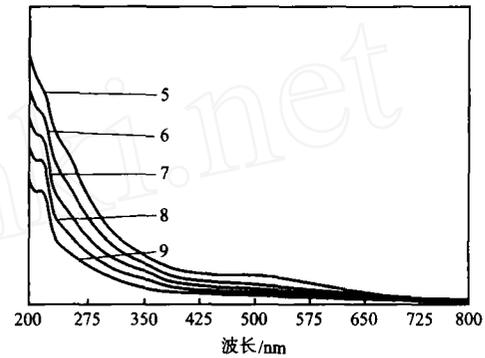


图 5 活性艳红 X-3B 的紫外-可见吸收光谱图

5. 40 min;6. 50 min;7. 60 min;8. 70 min;9. 110 min

染料脱色率(A)随时间(t)的变化情况见图 6。当反应进行到 110 min 时,染料溶液的脱色率达 96%,且此时只有在紫外区有很小的吸收(见图 5),表明无极紫外光能快速矿化染料分子。

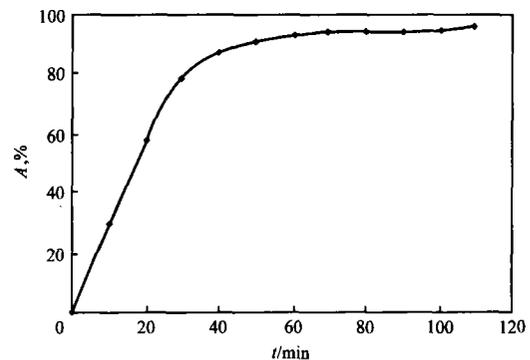


图 6 脱色率随时间的变化

2.3 溶液 pH 随时间的变化

在无极紫外光降解染料溶液的过程中,溶液 pH 先下降(如图 7 所示),这主要是因为染料分子 8-萘酚-3,6-二磺酸大共轭发色体系已经被破坏,一方面苯环开环形成不挥发性的酸^[21],另一方面 Ar—SO₃Na 断裂形成硫酸,反应 40 min 时,溶液 pH 降到最低值 5.49,说明大部分染料分子已被降解;此后,这些酸性小分子有机物被进一步氧化的反应成为主要反应,它们被矿化为 CO₂ 和 H₂O,导致溶液 pH 逐渐上升。

2.4 TOC 随时间的变化

当水样初始 TOC 质量浓度为 14.33 mg/L 时,反应 110 min,TOC 的去除率达 66%(如图 8 所示)。

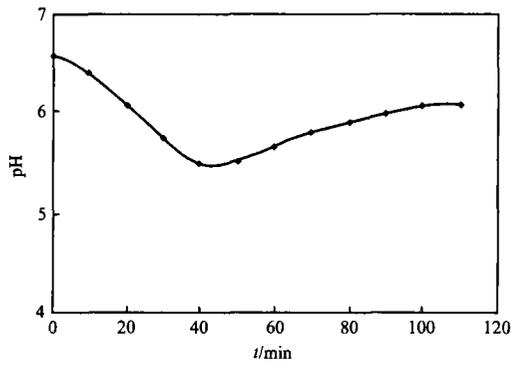


图 7 溶液 pH 随时间的变化

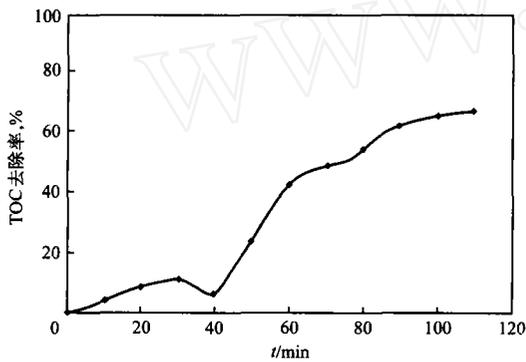


图 8 TOC 去除率随时间的变化

2.5 微波无极紫外光的协同作用

从图 9、图 10 可以看出,单独使用微波或普通紫外光对染料溶液的降解作用很小,在反应 110 min 后,单独使用微波时溶液的脱色率只有 44%,而 TOC 去除率很低;同样,单独使用普通紫外光时溶液的脱色率只有 16.5%,TOC 去除率也很低;而使用微波无极紫外光时溶液的脱色率达 96%,TOC 去除率达 66%,明显高于前两者之和,证明微波和紫外光之间存在协同作用。

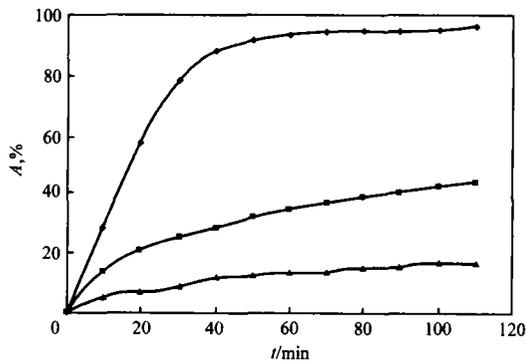


图 9 3 种降解方法染料脱色率的比较

◆——微波无极紫外光降解; ■——微波降解;
▲——200W 普通紫外光降解

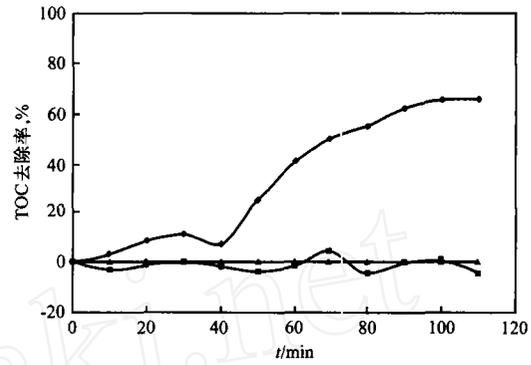


图 10 3 种降解方法染料 TOC 去除率的比较

◆——微波无极紫外光降解; ■——微波降解;
▲——200 W 普通紫外光降解

2.6 反应机理探讨

我们对微波激发无极紫外光处理后的染料溶液进行了高效液相色谱分析,见图 11 和图 12。从图 11 可以看出,在 538 nm 处,原样中有一个吸收峰,即为染料分子中 8-萘酚-3,6-二磺酸大共轭发色体系的特征吸收峰,随着时间的延长,吸收峰强度逐渐减弱,直至消失,证明染料分子中的大共轭发色体系被破坏。而在 254 nm 处(图 12),在原有吸收峰减弱的同时,又有一个新峰出现,可能是生成的苯环小分子,但新峰强度也在逐渐减弱,证明其也在不断被降解,这与紫外-可见吸收光谱图的表现完全一致。

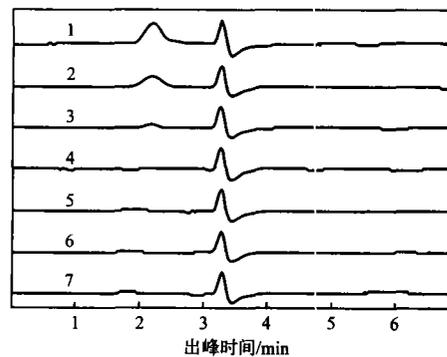


图 11 活性艳红 X-3B 在 538 nm 处的高效液相色谱图

1. 原样;2.20 min;3.30 min;4.40 min;
5.70 min;6.90 min;7.110 min

由此证明,微波激发无极紫外光降解染料废水是逐步氧化的过程。从外观来看,废水颜色由红变黑、变黄、再变淡;从机理上主要是通过光照产生的强氧化性的·OH,直接攻击染料分子发色体中不饱和和共轭键(如 Ar-N=N-Ar),使染料发色团的不饱和键断裂,染料大分子氧化分解,再氧化成小分

子,通过改变染料分子结构逐渐脱色。

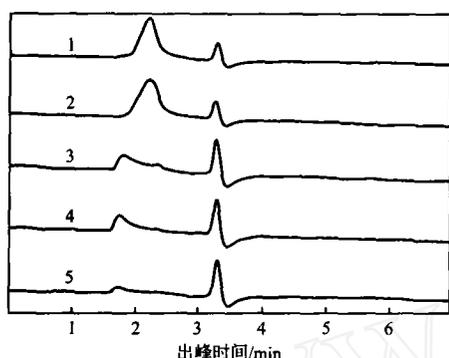


图 12 活性艳红 X-3B 在 254 nm 处的高效液相色谱图
1. 原样; 2. 30 min; 3. 70 min; 4. 90 min; 5. 110 min

3 结论

a) 微波激发无极紫外灯具有启动快、发光稳定、光强度高、短波长紫外光比例大等优点,对质量浓度为 80 mg/L 的活性艳红 X-3B 处理 110 min 后,溶液脱色率达 96%, TOC 去除率达 66%;比单独使用微波或普通紫外光的降解作用明显提高,证明微波和紫外光之间存在协同作用。

b) 在反应过程中,染料分子中的大共轭体系 Ar-N=N-Ar 首先遭到破坏,然后是一些键能高的苯环小共轭体系,中间有酸性物质形成,导致 pH 先降低后升高。

参考文献

- 董丽丽. 有机染料废水处理的新技术研究. 云南环境科学, 2002, 21(3): 49~51, 26
- Yue P L. Photochemical degradation of organics in water. Water Pollution Research Journal of Canada, 1992, 27(1): 123~137
- Legrini O. Photochemical process for water treatment. Chem Rev, 1993, 93: 671~698
- Lope Z. Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution. J Photochem Photobiol A: Chem, 1998, 137(2-3): 177~184
- 孙德智主编. 环境工程中的高级氧化技术. 北京: 化学工业出版社, 2002. 31
- Hinda L, Eric P, Ammar H. Photocatalytic degradation of various types of dyes (alizerin S, crocein orange G, methyl red, congo red, methylene blue) in water by UV-irradiated titania. Applied Catalysis B Environmental, 2002, 39(1): 75~90
- Chen Feng, Xie Yinde, He Jianjun, et al. Photo-fenton degradation of dye in methanolic solution under both UV and visible irradiation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 138(2): 139~146
- Idil A, Isil A B, Detlef W B. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. Dyes and Pigments, 2000, 47(3): 207~218
- Contreras S, Rodriguez M, Chamarro E, et al. Oxidation of nitrobenzene by O₃/UV: the influence of H₂O₂ and Fe(III) experiences in a pilot plant. Water Sci Technol, 2001, 44(5): 39~46
- Ku Yong, Wang Wen, Shen Yungshuen. Reaction behaviors of decomposition of monocrotophos in aqueous solution by UV and UV/O₃ processes. Journal of Hazardous Materials, 2000, 72(1): 25~37
- 汪兴涛. 紫外-过氧化氢法对染料废水的脱色. 上海环境科学, 1995, 14(8): 17~20
- Elkanzi E M, Kheng G B. H₂O₂/UV degradation kinetics of isoprene in aqueous solution. Journal of Hazardous Materials, 2000, 73(1): 55~62
- 王尔镇, 梁伟熠. 无电极放电灯的新进展. 照明工程学报, 2002, 13(3): 21~26
- 李争. 无极灯及其应用. 中国照明电器, 1998, (5): 25~28
- 任文华. 200 W 高频无极荧光灯. 中国照明电器, 1998, (4): 9, 10, 18
- Klán P, Literák J, Hájek M. The electrodeless discharge lamp: a prospective tool for photochemistry. Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry, 1999, 128(1-3): 145~149
- 高频无极荧光灯. 中外技术情报, 1994. 12
- Kataoka Sh. Photocatalytic oxidation in the presence of microwave irradiation: observation with ethylene and water. Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry, 2002, 148: 323~330
- Satoshi Horikoshi. Environmental remediation by an integrated microwave/UV-illumination method II. Characteristics of a novel UV-VIS-microwave integrated irradiation device in photodegradation process. Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry, 2002, 153: 185~189
- 孟令芝. 有机波谱分析. 武汉: 武汉大学出版社, 1996. 16
- 王灶生. 高级氧化过程降解 X-3B 染料的比较研究. 上海环境科学, 2002, 21(1): 46~48

Research on Degradation of Dyestuff Active Red X-3B by Integrated Microwave/Ultraviolet

Meng Xiangzhou^{1,2}, Xia Dongsheng², Shi Yintao²,
Zeng Qingfu², Wu Yuchuan², Lu Xiaohua¹

(1. Department of Environment Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Hubei Wuhan 430074, China;

2. The Research Institute of Environment Science, Wuhan Institute of Science and Technology, Hubei Wuhan 430073, China)

Abstract: Electrodeless ultraviolet lamp initiated by microwave was used in the treatment of dyeing wastewater. The variation of the removal rates of color and TOC, pH and high performance liquid chromatography (HPLC) in the course of reaction was explored. After 110 min of treatment, the removal rates of color and TOC are 96% and 66% respectively, significantly higher than the summation of those by only microwave or only conventional ultraviolet lamp, and the pH decreases first, then increases slowly.

Key words: microwave; electrodeless ultraviolet lamp; active red X-3B; degradation; wastewater treatment

·国内简讯·

荆门石化蒸馏装置

采用污水回收系统取得显著效果

中国石化荆门分公司蒸馏车间针对废水含油量高、分级控制合格率低的情况,于2002年在装置进行技术改造之际,新建、改建了一套废水漩涡除油系统和两座废水隔油池,并完善了配套的污水回炼系统。选用的漩涡除油器是上海华东理工大学化工机械研究所开发的HL28-60型漩涡除油器,漩涡除油器作为近年来国际上处理含油废水最先进的一级处理设备,它具有结构简单、单机处理能力大、占地面积小、操作费用低,能回收含油废水中的油资源,且不产生浮渣等二次污染物等优点。而装置废水隔油设施选用的是当前在废水处理过程中通用的平流隔油池。平流隔油池是根据重力分离原理,利用油、水的密度差进行分离。密度小于1的油品上浮至水面而得到回收,密度大于1的其他机械杂质则沉于池底。浮到水面上的浮油由集油管送到集油池,再用泵打到污油罐,脱水后回炼。

污水回收系统投用后,污水全部得到回收并回炼。每天回收污油0.5t,污油按每吨500元计算,每年减少经济损失合计为8.25万元。此外,通过污油回收,废水含油量显著降低,分级控制合格率大幅

提高。废水含油质量浓度由投用前的平均500mg/L下降到投用后的100mg/L;分级控制合格率也由投用前的65%上升到投用后的90%,取得了较好的经济效益和社会效益。

(庞晓华)

生物技术处理含油废水高效价廉

哈尔滨工业大学开展的人工固化工程菌处理含油废水研究项目,通过了黑龙江省科技厅的专家鉴定。含油废水主要来自于石化行业的采油、炼油环节。目前处理含油废水普遍使用“老三级”除油工艺,即隔油、一级气浮和二级气浮、生化处理。人工固化工程菌除油装置可用于替代二级气浮装置。“老三级”中的隔油阶段只能除去水中的重油,而不沉淀、不上浮的乳化油和溶解油则无法去除,这时需要进行二次气浮处理,而二级气浮工艺复杂,投资运行费用高,管理不便。人工固化工程菌除油装置则是将应用在工程领域的细菌人工投加到含油废水中,经过水循环,工程菌便吸附在活性炭上固定下来。这些工程菌以水中的油为养料,将油分解为二氧化碳和水,最终达到除油目的。人工固化工程菌除油装置优化了传统除油工艺,不仅效率高,运行效果稳定,而且较二级气浮环节节省基建投资36%,节省运行费用33%,具有广阔的应用前景。

(钱伯章)